



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 033 395 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int Cl.7: **C09K 3/18, C03C 17/30**

(21) Anmeldenummer: **99124544.0**

(22) Anmeldetag: **09.12.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Edelmann, Roland**
 79664 Wehr (DE)
- **Frings, Albert-Johannes, Dr.**
 79618 Rheinfelden (DE)
- **Horn, Michael, Dr.**
 79618 Rheinfelden (DE)
- **Laven, Ralf**
 D-60439 Frankfurt (DE)
- **Mack, Helmut, Dr.**
 79618 Rheinfelden (DE)
- **Monkiewicz, Jaroslaw, Dr.**
 79618 Rheinfelden (DE)
- **Standke, Burkhard, Dr.**
 79540 Lörrach (DE)

(30) Priorität: **03.02.1999 DE 19904132**

(71) Anmelder: **Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
 • **Jenkner, Peter, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Zusammensetzung fluororganofunktioneller Silane und/oder Siloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III) enthält.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der besagten Zusammensetzung sowie ihre Verwendung. Die vorliegende Erfindung schließt oberflächenmodifizierte Substrate ein, die durch Beschichten mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhältlich sind.

BEST AVAILABLE COPY

EP 1 033 395 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan enthält, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung sowie entsprechend oberflächenmodifizierte Substrate.

[0002] Es ist bekannt, durch Mischen oder eine gezielte Säure oder Basen kontrollierte Hydrolyse bzw. Kondensation oder Cokondensation fluororganofunktioneller Chlor- bzw. Alkoxysilane sowie gegebenenfalls weiterer Eduktkomponenten eine Zusammensetzung herzustellen, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan enthält. Zur pH-Wertkontrolle werden hierbei neben organischen oder anorganischen Säuren oder Basen auch saure oder basische Salze, wie Alkalicarbonat, Alkalihydrogensulfat, Alkalidihydrogenphosphat, Magnesiumhydroxid oder Aluminiumacetat, eingesetzt. Ferner ist bekannt, bei der Herstellung der Zusammensetzungen beispielsweise andere hydrolysierbare Organosilane, Silicium-, aber auch Titan- oder Zirkontetrachlorid oder entsprechende Metallsäureester als Eduktkomponenten einzusetzen.

[0003] Solche wasser-, lösemittel- oder dispergiermittelhaltigen Zusammensetzungen werden im Allgemeinen für eine hydrophobe und gleichzeitig oleophobe sowie Schmutz abweisende, aber auch beispielsweise hydrophile Ausstattung von Substraten oder zur besonderen Modifizierung der Oberflächeneigenschaften der Substrate eingesetzt, beispielsweise für Metalle, Metalloxide, Füllstoffe, Pigmente, Glas, Emaille, Keramik, Baustoffe, Bauwerke, Fasern, Textilien, Naturstoffe, Kunststoffe, Lacke. Bei dieser Modifizierung kann es sich um die Bildung einer Schutzschicht gegen UV-Strahlung, mechanische, thermische und chemische Einflüsse handeln.

[0004] Ferner können auch kratzfeste, antikorrosive, antiicing, antifouling, antibakterielle oder antithrombische Eigenschaften erzielt werden. Neben den organofunktionellen Gruppen besitzen besagte Silan- bzw. Siloxan-Systeme in der Regel Si-gebundene Hydroxy- bzw. Alkoxy-Gruppen, die eine spätere Anbindung an das Substrat ermöglichen sollen. Jedoch ist es oft schwierig, eine zufrieden stellende und dauerhafte Anbindung der Beschichtung an das Substrat zu erreichen.

[0005] DE 196 46 662 A1 beschreibt die Behandlung einer Metalloberfläche mit einer SnCl_2 -Lösung und konsekutiver Aufgabe von aminofunktionellen Alkoxysilanen, wobei feuchteresistente und korrosionsbeständige Beschichtungen erzielt werden.

[0006] Stabile hydrophobe Beschichtungen auf Stahl sind durch die Kombination von Alkoxiden, Methylalkoxiden, wie z. B. $\text{Al}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, oder Acetonaten der Metalle Al, Zr, Ti, Si, W, Ce, Y oder Sn mit Fluoralkylalkoxysilanen herstellbar, wie beispielsweise in JP 1068477 offenbart. Analog können gemäß JP 4136181 auch Nichtmetalle dauerhaft hydrophobiert werden.

[0007] Schließlich offenbart EP 0 799 873 A1 die Herstellung von wasser- und ölabweisenden Belägen durch Auftrag einer Zusammensetzung, die ein wässriges Lösemittel, wie Alkohol, ein fluoriertes Alkoxysilan sowie einen Brönsted-Säure- und/oder Brönsted-Base-Katalysator enthält.

[0008] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung mit verbesserten Haftungs- und Vernetzungseigenschaften auf einer polaren Substratoberfläche und somit besseren Beschichtungseigenschaften bereitzustellen.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass man eine hochreaktive Zusammensetzung erhält, die fluororganofunktionelle Silane und/oder Siloxane, welche neben hydrolysierbaren Gruppen zum Teil Silanol-Gruppen tragen, enthält, wenn man mindestens ein fluororganofunktionelles Chlor- oder Alkoxysilan und gegebenenfalls weitere organofunktionelle, hydrolysierbare Silane, beispielsweise Organochlor- oder Organoalkoxysilane, in Gegenwart einer geringen Menge an Wasser und in Gegenwart mindestens eines Metallsalzes von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III) und mindestens einer Mineralsäure, geeigneterweise in einem organischen Löse- oder Dispergiermittel, beispielsweise in einem Alkohol, mischt, gegebenenfalls partiell hydrolysiert sowie gegebenenfalls kondensiert bzw. oligomerisiert.

[0011] Durch Aufbringen der vorliegenden Zusammensetzung auf ein Substrat kann in überraschender und vorteilhafter Weise eine besonders gut haftende und dauerhafte Beschichtung erzielt werden. In der Regel liegen die reaktiven Si-Verbindungen in der Zusammensetzung als reaktive monomere Einheiten vor. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können jedoch auch so eingestellt werden, dass vorwiegend oligomere Si-Verbindungen vorliegen.

[0012] Darüber hinaus sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen trotz ihrer hohen Reaktivität in überraschender Weise längere Zeit stabil, in der Regel länger als 5 Monate. Ferner ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung gleich gebrauchsfertig und vergleichsweise einfach anzuwenden, z. B. durch Tauchen, Sprühen oder Aufpolieren, denn die erfindungsgemäß erhaltene Zusammensetzung zeichnet sich durch eine besonders rasche und vollständige Reaktion mit einer polaren Oberfläche aus. Im Allgemeinen entsteht bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zugleich eine homogene, hochvernetzte Beschichtung, die sich in Abhängigkeit zur Funktionalität der organischen Gruppen in hervorragender Weise zur vollständigen und dauerhaften chemisch gebundenen organischen Modifizierung von polaren Substratoberflächen eignet. Dabei wirken die besagten Metallsalze in Verbindung mit den

besagten Mineralsäuren als Katalysator.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zusammensetzung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III) enthält.

[0014] Vorzugsweise liegt der Gehalt an Metallsalz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders vorzugsweise bei 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

[0015] Ferner enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Mineralsäure vorzugsweise Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, wobei der Gehalt an Mineralsäure bevorzugt bei 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders vorzugsweise bei 0,01 bis 1 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise bei 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt.

[0016] Geeigneterweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Löse- bzw. Dispergiermittel. Beispielsweise kann sie einen Gehalt an einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem aliphatischen Kohlenwasserstoff oder einem Alkohol oder Wasser oder einer Mischung daraus aufweisen. Insbesondere können Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, Aceton, Cyclohexan, n-Hexan oder Toluol vorteilhaft als Lösemittel eingesetzt werden. In der Regel ergänzt der Gehalt an Löse- und/oder Dispergiermittel die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung - Organosilane bzw. Organosiloxane, Mineralsäure, Metallsalz sowie gegebenenfalls Wasser - auf 100 %.

[0017] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise solche Silane und/oder Siloxane, die fluororganofunktionelle Gruppen, hier insbesondere fluoralkylfunktionelle Gruppen der Formel $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n$ - mit $m = 0$ bis 18 und $n = 0$ oder 2, beispielsweise Tridecylfluorooctyl- $[(\text{C}_6\text{F}_{13})-(\text{CH}_2)_2]$, Heptadecafluorodecyl- $[(\text{C}_8\text{F}_{17})(\text{CH}_2)_2]$, Nonafluorhexyl- $[(\text{C}_4\text{F}_9)-(\text{CH}_2)_2]$, Heneicosfluorodecyl- $[(\text{C}_{10}\text{F}_{21})-(\text{CH}_2)_2]$, 3,3,3-Trifluorpropyl- $[(\text{CF}_3)-(\text{CH}_2)_2]$ oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluoroethoxy)propyl- $[(\text{HC}_2\text{F}_4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3]$, gegebenenfalls Aminoalkyl-Gruppen, beispielsweise 3-Aminopropyl-, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl- oder N-2-Aminoethyl-N'-2-aminoethyl-3-aminopropyl-, sowie Vinyl-Gruppen, Methacryloxyalkyl-Gruppen, beispielsweise 3-Methacryloxypropyl-, sowie Alkyl-Gruppen, beispielsweise Methyl-, Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, t-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, i-Octyl-, Hexadecyl-, oder Cycloalkyl-Gruppen, beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-, oder Cycloalkylen-Gruppen, beispielsweise Cyclohexenyl-, Cyclooctenyl- oder Cyclododecadienyl-Gruppen, weiterhin Epoxyalkyl- und Epoxycycloalkyl-Gruppen, wie 3-Glycidyloxypropyl- oder 2,3-Epoxycyclohexyl-Gruppen, enthalten, wobei im Siloxan maximal eine der genannten organofunktionellen Gruppen an einem Silicium gebunden ist, dessen übrige Valenzen durch -O-Si-Bindungen oder OH-Gruppen, gegebenenfalls durch Alkoxy-Gruppen oder Chlor-Substituenten belegt werden.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch Mischen, gegebenenfalls partielle Hydrolyse und gegebenenfalls Kondensation mindestens eines fluororganofunktionellen Silans und gegebenenfalls weiterer organofunktioneller Silane in Gegenwart von Wasser, mindestens einer Mineralsäure und mindestens eines Metallsalzes von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III).

[0019] Geeigneterweise ist die Wassermenge, die beim erfindungsgemäßen Verfahren zugegen ist, gering. Dabei beträgt die Menge an Wasser vorzugsweise 1 Gew.-ppm bis 2 Gew.-%, besonders vorzugsweise 10 Gew.-ppm bis 1,5 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,05 bis 0,3 Gew.-%, wobei die Angaben der Wassermenge auf die Menge der eingesetzten Silane bezogen sind und auch Kristallwassermengen einschließen.

[0020] Beim erfindungsgemäßen Verfahren legt man geeigneterweise die zu mischenden bzw. zu hydrolysierenden und gegebenenfalls zu kondensierenden Silane als Gemisch vor und gibt die Komponenten Metallsalz, Mineralsäure und gegebenenfalls Wasser gleichzeitig oder zeitlich versetzt zu.

[0021] Geeigneterweise führt man das Mischen, die Hydrolyse oder Kondensation der eingesetzten Silane in einem Löse- oder Dispergiermittel durch. Insbesondere kann man hierfür einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Toluol, oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Cyclohexan, oder einen Alkohol, wie Methanol oder Ethanol oder Isopropanol, oder eine Mischung daraus einsetzen. In der Regel erhält man dabei klare, stabile Lösungen oder metastabile Dispersionen, die üblicherweise länger als 5 Monate lagerstabil sind.

[0022] Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Silane ein:

- fluororganofunktionelle Silane der allgemeinen Formel I



worin X ein Chlor oder eine RO-Gruppe ist und R einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R¹ eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, y = 0, 1 oder 2, n

= 0 oder 2 und m = 0 bis 18 sind, wie 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltriethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltrimethoxysilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexyltrichlorsilan, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Heneicosafluorododecyltriethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrichlorsilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltriethoxysilan oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrimethoxysilan oder 3-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)propyltrichlorsilan und gegebenenfalls

• weitere Silane, beispielsweise:

aminofunktionelle Organosilane, wie 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-N'-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, epoxyfunktionelle Organosilane, wie 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 2-(2,3-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, Alkylsilane, wie Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, i-Propyltrimethoxysilan, Octyltrichlorsilan, Octyltriethoxysilan, i-Octyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Octadecyltrichlorsilan, Cycloalkylsilane, wie Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrichlorsilan, Cyclohexyltriethoxysilan, Cycloalkenylsilane, wie Cyclohexenylethyltriethoxysilan, Cyclododecadienyltrichlorsilan, Cyclooctenyltrimethoxysilan, sowie Tetraethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan sowie 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, um nur einige zu nennen.

[0023] Weiterhin kann man die jeweiligen Silane in verschiedenen Mischungsverhältnissen miteinander sowie mit gleichen oder mehreren verschiedenen Funktionalitäten einsetzen. Vorzugsweise stellt man den Gehalt an fluororganofunktionellen Silanen und/oder fluororganofunktionellen Siloxanen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders vorzugsweise auf 0,1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise auf 0,25 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, ein.

[0024] Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren das Metallsalz bevorzugt in fester oder flüssiger oder gelöster Form ein. Geeigneterweise setzt man als Metallsalz ein Chlorid, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder ein Dihydrogenphosphat ein. Als Metallsalz besonders bevorzugt sind Metallchloride - insbesondere Aluminium(III)chlorid, Zinn(II)chlorid, Zinn(IV)chlorid, Titan(III)chlorid sowie Eisen(III)chlorid. Geeigneterweise setzt man das Metallsalz in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, ein.

[0025] Als Mineralsäure setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure ein, wobei die Menge, bezogen auf die Molmasse der Mineralsäure und auf die spätere Zusammensetzung, geeigneterweise 0,001 bis 5 Gew.-% beträgt. Man kann die Mineralsäure in konzentrierter oder wässriger Form einsetzen.

[0026] Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durch:

[0027] In der Regel legt man das Silan vor. Ferner kann man das Löse- bzw. Dispergiemittel zugeben. Nachfolgend gibt man geeigneterweise unter guter Durchmischung die Komponenten Metallsalz, Mineralsäure und gegebenenfalls Wasser zu. Man kann die Komponenten aber auch zu einem unverdünnten oder partiell hydrolysierten Silan oder Silanegemisch entweder gleichzeitig oder hintereinander geben. Das Mischen, Umsetzen bzw. Reifen erfolgt im Allgemeinen unter Schutzgasabdeckung bei einer Temperatur von 10 bis 40 °C über ½ bis 72 Stunden, vorzugsweise bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) über eine Zeitdauer von 1 bis 24 Stunden, besonders vorzugsweise über 5 bis 12 Stunden. Geeigneterweise kann das Reifen der Mischung unter Rühren erfolgen. Die Herstellung kann aber auch bei einer Temperatur bis 50 °C, gegebenenfalls unter Verwendung eines Rührers sowie eines Kühlers, über einen Zeitraum von ¼ bis 24 Stunden durchgeführt werden. Die erhaltene Zusammensetzung kann durch Zugabe eines Löse- oder Dispergiemittels verdünnt werden.

[0028] Üblicherweise verbleibt das eingesetzte Metallsalz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wodurch der vorliegende Katalysator bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung insbesondere die Anbindung und Kondensation des Silans bzw. Siloxans an die Substratoberfläche in überraschend guter und somit vorteilhafter Weise unterstützt.

[0029] Die Aufbringung der in beschriebener Weise erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf Substrate bzw. Werkstücke kann durch Tauchen, Polieren, Sprühen oder Anstreichen erfolgen, wobei die Dicke der Beschichtung bevorzugt zwischen 0,1 nm und 1 000 µm, besonders vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 nm, ganz besonders vorzugsweise zwischen 1 und 15 nm, liegt. Die Behandlungszeit liegt im Allgemeinen bei wenigen Sekunden bis zu ca. 1 Stunde, bevorzugt bei ca. 1 bis 20 Minuten, wobei die Dauer in einigen Fällen für die Homogenität der

Beschichtung, in der Regel jedoch nicht für deren Dicke ausschlaggebend ist. An die Behandlung kann eine Trocknungszeit von 10 Sekunden bis 3 Stunden bei Temperaturen von 20 bis 200°C angeschlossen werden. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei 80 bis 150 °C über eine Zeit von 5 bis 20 Minuten. Der Trocknungsvorgang kann an der Luft, im Vakuum oder unter einem Schutzgas, wie Argon oder Stickstoff, erfolgen. Als bevorzugte Substrate seien beispielsweise Holz, Naturfasern, Metalle, Metalloxide, Glas, Keramik, Emaille, Kunststoffe, Stein, Kunststein, Marmor, Beton oder Bitumen erwähnt.

[0030] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung für die Beschichtung von Oberflächen, vorzugsweise von polaren Oberflächen. Solche polaren Substrate sind beispielsweise Gläser, wie Quarzglas oder Borosilikatglas, Metalle, wie Stahl, Kupfer, Silber, Aluminium, oder Legierungen, wie Messing, Porzellane, Klinker, Emaille, Mineralien, aber auch Naturstoffe, wie Seide, Sisal oder Hanf.

[0031] Auch Kunststoffoberflächen mit polaren Funktionalitäten, wie beispielsweise bei Polyamid, Polycarbonat, Phenol-, Furan- und Epoxidharzen, Polystyrol oder Polyestern, können ebenfalls dauerhaft modifiziert werden. Durch den erzielbaren hohen Vernetzungsgrad ist weiterhin auch die stabile Beschichtung von weitgehend unpolaren Substratoberflächen, wie z. B. bei Polypropylen, Polyethylen oder Polymethylmethacrylat, möglich.

[0032] Ferner sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung oberflächenmodifizierte Substrate, die durch Beschichten mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhältlich sind. Solche oberflächenmodifizierten Substrate weisen bevorzugt eine Beschichtung mit einer Dicke von 0,1 nm bis 1 000 µm, besonders vorzugsweise mit einer Dicke von 0,1 bis 500 nm, auf.

[0033] Erfindungsgemäß erhaltene, oberflächenmodifizierte Substrate zeichnen sich in hervorragender Weise auch durch eine ausgezeichnete Wasser-, Feuchte-, Wärme-, Säure- und Laugebeständigkeit sowie durch ihre UV-Stabilität aus. Die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat ist in der Regel, sofern die Ausbildung chemischer Bindungen zur Oberfläche grundsätzlich möglich sind, hervorragend, ferner dauerhaft bei ebenfalls hervorragender mechanischer Beständigkeit und gleichzeitiger Flexibilität und Elastizität.

[0034] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel A

Herstellung von Alkylsilan-basierenden Zusammensetzungen:

Nr. 1 (Vergleichsbeispiel):

[0035] 5,0 g DYNASYLAN® OCTEO (Octyltriethoxysilan), 5,0 g essigsäures H₂O (pH = 2,5; 19,3 g destilliertes Wasser) werden mit 0,7 g 100%iger Essigsäure vermischt sowie 490,0 g Ethanol bei Raumtemperatur über 5 Stunden in einer Glasflasche gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® OCTEO, 1,0 Gew.-% H₂O (pH = 2,5) und 98,0 Gew.-% Ethanol.

Nr. 2 (Vergleichsbeispiel):

[0036] 5,0 g DYNASYLAN® OCTEO (Octyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O), 493,5 g Ethanol und 0,5 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 5 Stunden lang in einer Glasflasche gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® OCTEO, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 98,7 Gew.-% Ethanol.

Nr. 3 (Vergleichsbeispiel):

[0037] 5,0 g DYNASYLAN® OCTEO (Octyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure, 493,5 g Isopropanol und 0,5 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 5 Stunden lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® OCTEO, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 98,7% Isopropanol.

Behandlung von Fensterglasplatten:

Beschichtungsvorgang:

[0038] Die Formulierungen werden direkt nach der Reifezeit eingesetzt. Die Glasplatten werden nach Vorreinigung mit Isopropanol mit den Formulierungen 1 und 2 durch einen 20-minütigen Tauchvorgang behandelt. Die Platte mit der Formulierung 3 wird durch 2-minütiges Einpolieren zweiseitig beschichtet. Nach dem Abfließen der überschüssigen Lösung (ca. 1 min) erfolgt eine Nachbehandlung über 1 h bei 150 °C im Trockenschrank.

Überprüfung der Wasserbeständigkeit:

[0039] Die beschichteten Glasplatten werden über 5 h in destilliertem Wasser gekocht.

[0040] Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden durch Messung des statischen Randwinkels überprüft (DIN EN 828, "Benetzbarkeit: Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der kritischen Oberflächenspannung fester Oberflächen"). Die Randwinkel werden mehrmals an verschiedenen Punkten auf beiden Oberflächen (Luft-/Zinnseite) bestimmt, vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1

Vergleichende Zusammenstellung der Beschichtungsversuche zu den Beispielen A1 bis A3

Fensterglasplatte (Zusammensetzung Nr.) [Anwendung]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) vor Kochtest [°]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) nach 5 h Kochtest [°]
(Nr. 1) [getaucht]	75 bis 81 ⇒ 78	60 bis 66 ⇒ 63
(Nr. 2) [getaucht]	96 bis 106 ⇒ 101	68 bis 66 ⇒ 67
(Nr. 3) [einpoliert]	94 bis 97 ⇒ 96	65 bis 72 ⇒ 69

Beispiel BHerstellung einer Fluoralkylsilan-basierenden Zusammensetzung:

Nr. 4:

[0041] 5,0 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure (37 % HCl / 63 % H₂O), 5 g Wasser, 488,4 g Ethanol und 0,6 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 5 h lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 1,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,12 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 97,68 Gew.-% Ethanol.

Behandlung von unbehandelten Polystyrolplatten, Polyester-Harz, glasiertem Porzellan und emaillierten Blechen:Beschichtungsvorgang:

[0042] Die Lösung wird nach einer Standzeit von 24 h eingesetzt. Die Substrate werden mit Isopropanol gereinigt und die Formulierung mit einem Papiertuch aufgetragen (Polystyrol) bzw. für 5 min getaucht (Blech). Danach erfolgt bei Polystyrol eine Nachbehandlung bei 80 °C über 1 h im Trockenschrank, die emaillierten Bleche werden bei 50 °C 1 h getrocknet.

Überprüfung der Wasserbeständigkeit:

[0043] Die beschichteten Platten werden über 5 h in destilliertem Wasser gekocht. Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden durch Messung des statischen Randwinkels überprüft. Die Randwinkel werden mehrmals an verschiedenen Punkten auf beiden Oberflächen bestimmt, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2

Vergleichende Zusammenstellung der Beschichtungsversuche zu dem Beispiel B4

Substrat (Zusammensetzung Nr.)	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) vor Kochtest [°]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) nach 5 h Kochtest [°]
Polystyrol, unbehandelt	61	< 60
Polystyrol (Nr. 4)	94	98
Polyester, unbehandelt	98	—
Polyester (Nr. 4)	98	97
Porzellan, unbehandelt	41	—
Porzellan (Nr. 4)	92	105
Emaile, unbehandelt	12	< 12
Emaile (Nr. 4)	95	93

Beispiel C

Herstellung einer Fluoralkylsilan-basierenden Zusammensetzung:

Nr. 5a:

[0044] 5,0 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O), 493,5 g Isopropanol und 0,5 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 3 h lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 98,7 Gew.-% Isopropanol.

Nr. 5b (Vergleichsbeispiel):

[0045] Als nicht Metallsalz- und Mineralsäure-haltiger Standard wird DYNASYLAN® F 8261, 1%ig in Isopropanol, mit 1 Gew.-% H₂O vorhydrolysiert (pH 2,5; essigsauer) und zum Vergleich eingesetzt.

Behandlung von Fensterglas- und Polyacrylglasplatten:

Beschichtungsvorgang:

[0046] Die Lösung wird nach einer Standzeit von 72 h eingesetzt. Die Substrate werden mit Isopropanol gereinigt und die Formulierung je 1 min mit einem Papiertuch aufgetragen. Die beschichteten Muster werden bei Raumtemperatur 1 Tag gelagert; es erfolgt keine Nachbehandlung.

Überprüfung der Wasserbeständigkeit:

[0047] Die beschichteten Platten werden über 5 h in dest. H₂O gekocht. Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden durch Messung des statischen Randwinkels überprüft. Die Randwinkel werden mehrmals an verschiedenen Punkten auf beiden Oberflächen bestimmt, vgl. Tabelle 3.

Tabelle 3

Vergleichende Zusammenstellung der Beschichtungsversuche zu den Beispielen C5

Substrat (Zusammensetzung Nr.)	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) vor Kochtest [°]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) nach 5 h Kochtest [°]
Fensterglas, unbehandelt	17	17
Fensterglas (Nr. 5a)	98 bis 103 ⇒ 101	81 bis 95 ⇒ 88
Fensterglas (Nr. 5b)	85	44
Polyacrylat, unbehandelt	75	72
Polyacrylat (Nr. 5a)	94	85

Beispiel DHerstellung einer Fluoralkylsilan-basierenden Zusammensetzung:*Nr. 6 (Vergleichsbeispiel):*

[0048] 2,5 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 244,7 g Ethanol und 0,3 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 1 h lang in einer Glasflasche gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,12 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 98,88 Gew.-% Ethanol.

Nr. 7:

[0049] 2,5 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 2,5 g H₂O, 0,5 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O), 244,2 g Ethanol und 0,3 g SnCl₂·xH₂O werden bei Raumtemperatur 1 h lang in einer Glasflasche gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 1,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,12 Gew.-% SnCl₂·xH₂O und 97,68 Gew.-% Ethanol.

Nr. 8 (Vergleichsbeispiel):

[0050] 2,5 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 2,5 g H₂O, 0,5 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O) und 244,5 g Ethanol werden bei Raumtemperatur 1 h lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 1,0 Gew.-% H₂O, 0,2 Gew.-% HCl (absolut) und 97,80 Gew.-% Ethanol.

Nr. 9:

[0051] 2,5 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 2,5 g H₂O, 0,5 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O), 244,2 g Ethanol und 0,3 g AlCl₃·6H₂O werden bei Raumtemperatur 5 h lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,12 Gew.-% AlCl₃·6H₂O und 97,68 Gew.-% Ethanol.

Nr. 10:

[0052] 2,5 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 2,5 g H₂O, 0,5 g Salzsäure (37 Gew.-% HCl / 63 Gew.-% H₂O), 244,2 g Ethanol und 0,3 g FeCl₃·6H₂O werden bei Raumtemperatur 1 h lang in einer Glasflasche gerührt (Reifezeit). Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,12 Gew.-% FeCl₃·6H₂O und 97,68 Gew.-% Ethanol.

Behandlung von Fensterglasplatten:

Beschichtungsvorgang:

[0053] Die Lösungen werden nach verschiedenen Reifezeiten eingesetzt (siehe Tabelle 4). Die Platten werden mit Isopropanol gereinigt und für 5 min in die Formulierung getaucht. Alternativ wird die Formulierung mit Papiertüchern einpoliert. Nach Abtropfen der überschüssigen Lösung werden die beschichteten Muster bei 150 °C über 1 h nachbehandelt.

Überprüfung der Wasserbeständigkeit:

[0054] Die beschichteten Platten werden über 5 Stunden in dest. H₂O gekocht. Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden durch Messung des statischen Randwinkels überprüft. Die Randwinkel werden mehrmals an verschiedenen Punkten auf beiden Oberflächen bestimmt, vgl. Tabelle 4.

Tabelle 4

Vergleichende Zusammenstellung der Beschichtungsversuche zu den Beispielen D6 bis D10

Zusammensetzung Nr. (Reifezeit) [Anwendung]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) vor Kochtest [°]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) nach 5 h Kochtest [°]
Nr. 6 (1h) [getaucht]	62	31
Nr. 6 (1h) [poliert]	77	45
Nr. 7 (1h) [getaucht]	94	57
Nr. 7 (1h) [poliert]	94	66
Nr. 7 (5h) [getaucht]	92	78
Nr. 7 (72 h) [getaucht]	96	89
Nr. 8 (1 h) [getaucht]	76	66
Nr. 8 (24 h) [getaucht]	92	73

Zusammensetzung Nr. (Reifezeit) [Anwendung]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) vor Kochtest [°]	Mittlerer statischer Randwinkel (H ₂ O) nach 5 h Kochtest [°]
Nr. 9 (1 h) [getaucht]	86	82
Nr. 9 (24 h) [getaucht]	95	91
Nr. 10 (1 h) [getaucht]	81	82
Nr. 10 (24 h) [getaucht]	94	98

Beispiel EStabilität von fluoralkylsilanbasierenden Zusammensetzungen

Nr. 11:

[0055] 5,0 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure (37 % HCl / 63 % H₂O), 493,5 g Ethanol und 0,5 g SnCl₂·2H₂O werden bei Raumtemperatur in einer Glasflasche für mehrere Stunden gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·2H₂O und 98,7 Gew.-% Ethanol.

[0056] Die Lösung wird für Langzeitversuche bei Raumtemperatur in einer verschlossenen Glasflasche aufbewahrt.

[0057] Die Fensterglasplatten werden jeweils nach Vorreinigung mit Isopropanol durch 20-minütiges Eintauchen in die Lösung behandelt. Nach Ablauf der überschüssigen Lösung werden die Platten bei 150°C über 1 Stunde in einem Labortrockenschrank nachbehandelt. Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden jeweils durch Messung des statischen Randwinkels geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die Zusammensetzung auch nach einer Lagerzeit von 6 Monaten in hervorragender Weise die gewünschten Eigenschaften entfaltet.

Tabelle 5

Vergleichende Zusammensetzung der Untersuchungsergebnisse zur Stabilität der Zusammensetzung Nr. 11

Alter der Zusammensetzung 11 in Monaten	Statischer Randwinkel [°] (nach Beschichtung)	Statischer Randwinkel [°] (nach 5 h in H ₂ O bei 100 °C)
0*	93	90
1	104	72
2	97	77
3	99	78
4	101	86
5	103	84
6	97	86

* nach 5 Stunden

Nr. 12:

[0058] 5,0 g DYNASYLAN® F 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan), 1,0 g Salzsäure (37 % HCl/63 % H₂O), 493,5 g Isopropanol und 0,5 g SnCl₂·2H₂O werden bei Raumtemperatur in einer Glasflasche für mehrere Stunden gerührt. Die Zusammensetzung entspricht 1,0 Gew.-% DYNASYLAN® F 8261, 0,126 Gew.-% H₂O, 0,074 Gew.-% HCl (absolut), 0,1 Gew.-% SnCl₂·2H₂O und 98,7 Gew.-% Isopropanol.

[0059] Die Lösung wird für Langzeitversuche bei Raumtemperatur in einer verschlossenen Glasflasche aufbewahrt.

[0060] Die Fensterglasplatten werden jeweils durch 2-minütiges Einpolieren mit einem Papiertuch beschichtet. Es erfolgt keine weitere thermische Nachbehandlung. Die hydro-/oleophoben Eigenschaften werden jeweils durch Messung des statischen Randwinkels geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die Zusammensetzung auch nach einer Lagerzeit von 5 Monaten in hervorragender Weise die gewünschten Eigenschaften entfaltet.

Tabelle 6

Vergleichende Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse zur Stabilität
der Zusammensetzung Nr. 12

Alter der Zusammensetzung 12 in Monaten	Statischer Randwinkel [°] (nach Beschichtung)	Statischer Randwinkel [°] (nach 5 h in H ₂ O bei 100 °C)
0*	101	88
1	100	86
2	102	71
3	98	90
4	101	88
5	97	96

* nach 3 Tagen

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die mindestens ein fluororganofunktionelles Silan und/oder Siloxan, mindestens eine Mineralsäure und mindestens ein Metallsalz von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III) enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Metallsalz von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Mineralsäure von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.
4. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Löse- und/oder Dispergiermittel.
5. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an fluororganofunktionellem Silan und/oder Siloxan von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.
6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 durch Mischen, gegebenenfalls partielle Hydrolyse und gegebenenfalls Kondensation mindestens eines fluororganofunktionellen Silans und gegebenenfalls weiterer organofunktioneller Silane in Gegenwart von Wasser, mindestens einer Mineralsäure und mindestens eines Metallsalzes von Aluminium(III), Zinn(II), Zinn(IV), Eisen(III) oder Titan(III).
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

EP 1 033 395 A2

dass man mindestens ein fluororganofunktionelles Silan der allgemeinen Formel I



worin X ein Chlor oder eine RO-Gruppe bedeutet und R einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R¹ eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, y = 0 oder 1 oder 2 und n = 0 oder 2 sind und m einen Wert von 0 bis 18 annehmen kann, einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metallsalz in fester oder flüssiger oder gelöster Form einsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metallsalz ein Chlorid, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat einsetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metallsalz Aluminium(III)chlorid, Zinn(II)chlorid, Zinn(IV)chlorid, Titan(III)chlorid oder Eisen(III)chlorid einsetzt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mineralsäure Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure einsetzt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metallsalz in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, einsetzt.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mineralsäure in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, einsetzt.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mineralsäure in konzentrierter oder wässriger Form einsetzt.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasser in einer Menge von 1 Gew.-ppm bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, einsetzt.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Silankomponente vorlegt und die Komponenten Metallsalz, Mineralsäure und gegebenenfalls Wasser gleichzeitig oder zeitlich versetzt zugibt.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mischen, die Hydrolyse bzw. Kondensation der Silankomponente in einem Löse- oder Dispergiermittel oder einem Löse- bzw. Dispergiermittelgemisch durchführt.
18. Verwendung einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 17 für die Beschichtung von Oberflächen.
19. Verwendung nach Anspruch 18 für die Beschichtung von Holz, Naturfasern, Metallen, Metalloxiden, Füllstoffen,

EP 1 033 395 A2

Pigmenten, Glas, Keramik, Emaille, Kunststoffen, Stein, Kunststein, Marmor, Beton oder Bitumen.

20. Oberflächenmodifiziertes Substrat, erhältlich durch Beschichten des Substrats mit einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 19.

5

21. Oberflächenmodifiziertes Substrat nach Anspruch 20, wobei die Beschichtung 0,1 nm bis 1 000 µm dick ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.